第28卷 第4期 2016年7月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.4 Jul. 2016

热处理对镍基高温合金DZ125激光再铸层腐蚀行为的影响

迟长泰[1] 谢玉江[1] 叶 威[1] 蔺 增[2]

1. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016;
2. 东北大学机械工程与自动化学院 沈阳 110819

摘要: 通过再铸层微观结构分析、电化学腐蚀行为测试、腐蚀产物X射线衍射分析以及腐蚀表面的扫描电镜观察等分析手段，研究了热处理对镍基高温合金DZ125激光再铸层在化学研磨溶液中腐蚀行为的影响。结果表明：DZ125合金再铸层主要为枝晶结构，且强化相γ'相析出较少，热处理后再铸层中γ'相析出致密均匀。激光再铸层经热处理后，致密的γ'相增强了再铸层钝化保护能力，并且腐蚀速率明显小于再铸层，腐蚀倾向减小，因而热处理能显著提高激光再铸层在化学研磨溶液中的耐蚀性能。

关键词: DZ125合金 激光再铸层 热处理 γ'相 化学研磨

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)04-0313-06

Effect of Heat Treatment on Electrochemical Corrosion Behavior of Pulse Laser Drilling Induced Recast Layer on Ni-base Superalloy DZ125 in Chemical Milling Solution

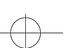
CHI Changtai[1], XIE Yujiang[1], YE Wei[1], LIN Zeng[2]

1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
2. School of Mechanical Engineering &Automation , Northeastern University, Shenyang 110819, China

Abstract: Effect of heat treatment on electrochemical corrosion behavior of Ni-base superalloy DZ125 laser recast layer in chemical milling solution was investigated in terms of characterizing the recast layer by means of electrochemical corrosion, scanning electron microscopy, as well as X-ray diffraction of corrosion products and scanning corrosion surface. It was found that DZ125 alloy recast layer was mainly consisted of dendrite structure with less γ' phase precipitate. However, there were lots of γ' phases precipitating enough densely in recast layer after heat treatment. Heat treatment of the recast layer enhances its passivation. The as heat-treated samples were dissolved even slowly than those recast sample, as well as its corrosion tendency decreased. There fore, heat treatment can significantly improve corrosion resistance of laser recast layer in the chemical milling solution.

Key words: DZ125 alloy, laser recast layer, heat treatment, γ' phase, chemical milling

定稿日期: 2015-11-12
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51301182) 资助
作者简介: 迟长泰，男，1987年生，硕士生
通讯作者: 迟长泰，E-mail: ctchi@imr.ac.cn，研究方向为激光表面改性，金属材料表面强化与修复再制造
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.302



1 前言

镍基高温合金是航空发动机涡轮叶片、燃烧室等热端部件的主要材料，它们工作在高温和高应力条件下。为了进一步提高它们的承载温度与载荷能力，叶片与热端部件均发展为气膜孔冷却结构，其内部气流型腔精铸而成，气膜孔是通过在基体上打孔加工而成，用传统的机械方法已无法加工这些气膜冷却孔[1-4]。由于脉冲激光打孔具有效果好、通用性强、效率高、成本低及综合技术经济效益显著等优点，因此已被广泛应用到航空工业上[5-8]。但由于涡轮叶片材料含有较高的Al+Ti量，熔焊性很差，在高能束流加工时，在孔内壁形成的再铸层内存在较多的冶金缺陷，如孔洞与微裂纹，微裂纹等缺陷的存在会严重影响叶片的强度与疲劳寿命[9-11]，从而威胁着整个发动机的安全可靠性。

目前，工业上主要采用磨粒流式去除再铸层，但该工艺对于深孔、斜孔以及小孔周围的再铸层不能有效去除，并且易损伤孔内壁。由于机械研磨方法的局限性，近年来又出现了激光辅助喷射加工[12]、化学辅助激光加工[13]、喷射液束电解—激光复合加工[14]等技术，这些技术对再铸层的去除都取得了一定效果，但均未在工程中得到广泛应用。

研究发现，化学研磨去除再铸层工艺较为经济可靠，易在工程上开展应用。但关于镍基高温合金激光再铸层化学研磨的问题国内外鲜有报道，仅查到一份美国专利[15]。国内，中国科学院金属研究所关于化学研磨去除再铸层已有了较多的基础性分析，并获取了很多有意义的研究成果[4,16,17]。但化学研磨工艺细节未见报道，其中航空发动机叶片需进行热处理工艺，使叶片材料经时效沉淀强化以获得良好的抗高温氧化性能，但热处理对化学研磨去除再铸层是否有影响，尚不清楚。因而化学研磨去除再铸层在工程上存在两点问题：一是化学研磨与热处理工艺处理先后顺序，二是对已经热处理的打孔叶片能否进行化学研磨去除再铸层。因此，研究热处理对激光再铸层结构影响，以及热处理后再铸层在化学研磨溶液中的腐蚀行为，掌握再铸层结构与其腐蚀行为之间的关系，对于化学研磨工艺具有重要意义，在我国大力发展高性能航空发动机事业背景下显得十分迫切。本文采用航空发动机叶片广泛应用的镍基高温合金DZ125，进行激光表面熔凝再铸层，分析了激光再铸层以及热处理后的结构特征，同时进行腐蚀行为测定实验，掌握热处理对DZ125激光再铸层的腐蚀行为影响，从而指导再铸层化学研磨工艺以及为评价再铸层的腐蚀性能积累数据。

2 实验方法

实验材料为镍基高温合金DZ125，材料的主要化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.07~0.12，Cr 8.40~9.40，Co 9.50~10.50，Mo 1.50~2.50，W 6.50~7.50，Al 4.80~5.40，Ti 0.07~1.20，Ta 3.5~4.10，Ni 余量。将合金材料切割成尺寸为10 mm×10 mm×3 mm的块状试样，试样表面采用水磨砂纸从240#依次打磨到800#，经无水乙醇和丙酮清洗后，放入干燥器中待用。

采用JQM-IGXY-400型脉冲激光加工系统对试样表面进行全表面重熔处理，制备激光再铸层。激光波长1.06 μm，优化的加工参数为脉冲电流155 A，脉宽 10 ms，频率 4 Hz，透镜焦距 150 mm，离焦量 10 mm；采用氩气保护，氩气流量5 L/min；激光光斑搭接率为50%。

将激光重熔的试样分为两组，一组样品对激光再铸层进行时效热处理，另一组样品不作处理。然后将上述两组试样制成电化学工作电极，用环氧树脂将试样密封，留出10 mm×10 mm的工作面积。试样表面采用水磨砂纸从1000#依次打磨到2000#，用无水乙醇、丙酮处理后，放入干燥器中待用。

电化学实验所用溶液是由$CuSO_4$、HNO_3、HCl、$FeCl_3$和蒸馏水配制的化学研磨溶液，所用的化学药品均为分析纯。实验采用Interface 1000电化学工作站及三电极体系。常压下测试在传统电解池中进行，工作电极为激光再铸层/金属电极，铂电极选为辅助电极，饱和甘汞电极 (SCE) 选为参比电极。测试中使用恒温水浴控制溶液温度为 (25±1) ℃。

动电位极化曲线测试的扫描电位范围为−0.5~0.7 V (*vs E*co)，扫描速率为0.5 mV/s。电化学阻抗谱测试频率范围为10^5~10^{-2} Hz，交流扰动电压阶跃值 10 mV，电化学阻抗谱 (EIS) 数据经计算机采集后，用ZSimpWin软件进行拟合分析。

实验采用FEI-Inspect F50场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察再铸层的结构形貌以及再铸层表面腐蚀形貌，同时采用PANalyticalX"pert PRO型X射线衍射仪 (XRD) 平行光检测腐蚀产物的组成。

3 实验结果

3.1 微观结构形貌分析

图1是DZ125合金基材的微观组织形貌。从图中可以看出DZ125合金主要是由枝晶结构组成，其中在合金γ基材内析出大量的块状γ'相，并伴有葵花状的 ($\gamma+\gamma'$) 共晶存在。

图2是DZ125合金激光再铸层以及再铸层经热处理后的微观组织形貌。从图2a~c中可以看出，

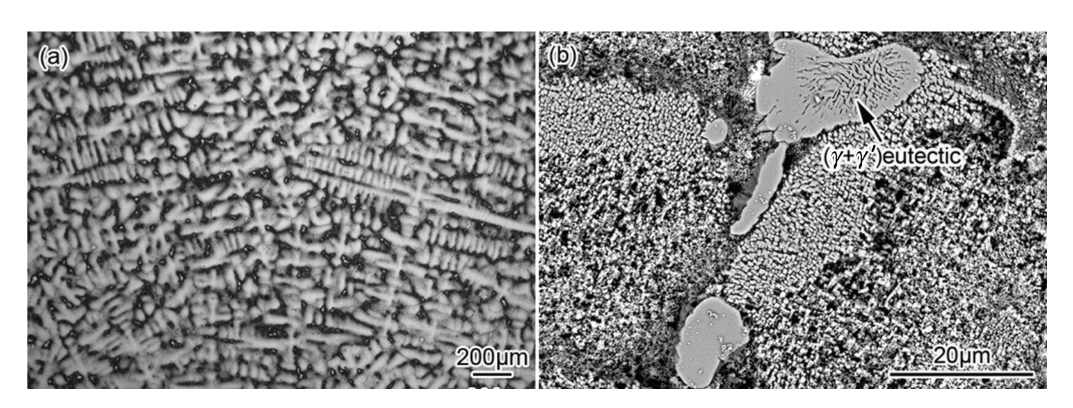


图1 DZ125合金基材的微观组织形貌

Fig.1 Micrography structure (a) and SEM image (b) of DZ125 alloy substrate

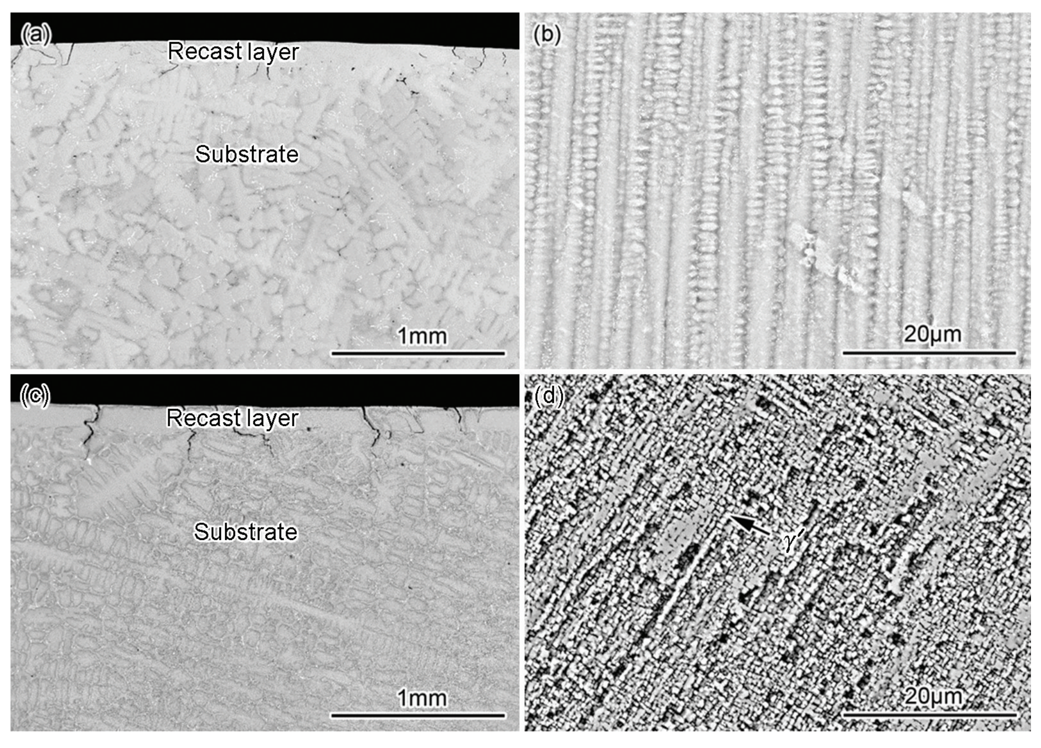


图2 DZ125激光再铸层及再铸层热处理后的组织形貌

Fig.2 Microstructure of DZ125 alloy (a, c) and laser recast layer (b, d) without (a, b) and with (c, d) heat treatment

DZ125合金激光再铸层中有较多微裂纹，且再铸层主要是枝晶结构，但晶粒较基体明显细化，树枝晶平均间距为5 μm，同时γ'相析出明显减少，($\gamma+\gamma'$)共晶等第二相消失。从图2中还可以发现，热处理后的再铸层γ'相析出明显增多，并且γ'相析出较基体更为致密均匀。

3.2 极化曲线测试

图3是DZ125合金基材、激光再铸层以及热处理后再铸层在化学研磨溶液中的动态极化曲线。由图可以看出，激光再铸层出现多个自腐蚀电位，这是由于真实的阴极极化曲线和阳极极化曲线交于多点，从而存在多个电位值使得金属阳极溶解电流密度等于阴极还原电流的绝对值，这样的体系是不能发生自钝化过程[18]，再铸层的钝化保护性能较差，不

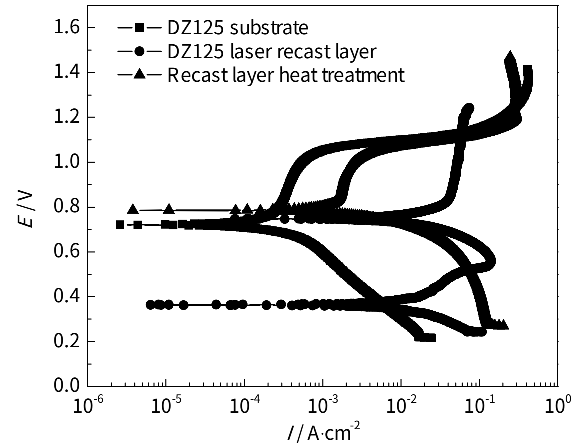
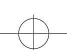


图3 DZ125合金基材、激光再铸层及热处理后再铸层的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of DZ125 alloy, DZ125 laser recast layer and recast layer after heat treatment



耐腐蚀。经热处理后的再铸层，钝化区明显出现，有较好的钝化保护。同时对极化曲线进行拟合，拟合结果列于表1。由结果可以看出，再铸层经热处理后，自腐蚀电流密度 I_{corr} 减小，自腐蚀电压 E_{corr} 增加，表明热处理会增强再铸层耐腐蚀性能，腐蚀速率减小。

3.3 电化学阻抗测试

为了进一步表征热处理后再铸层以及DZ125合金基材钝化膜保护性能，选取0.9 V_{SCE} 成膜电位下的钝化膜进行电化学阻抗测试[18-20]，测试前工作电极在研磨溶液中恒电位极化5 min，当电流密度达到稳定后立即开始测量电化学阻抗谱。图4和5分别为DZ125基材、再铸层以及热处理的再铸层的Nyquist图和Bode图。可以看出，三者的阻抗特征差异较为明显，其中，相位角和膜值均是基材最大，其次是经热处理的再铸层，二者均较小的是激光再铸层，同时再铸层也出现了明显的感抗和低频的扩散，表明再铸层钝化膜的溶解发生。因此对三者的Nyquist曲线采用ZSimpWin软件进行数值分析拟合，得到相应的等效电路图(图6)，其数值拟合的结果见表2。其中，R_s 是溶液电阻，R_t 是钝化膜电阻，R_1 为腐蚀产物膜的电阻，Q_{dl} 表示膜电容，Q_t 表示双电子层电容，L 为膜电感，W 为扩散电阻，R_2 为电荷转移电阻。

从表2中可以看出，合金基材、再铸层以及热处理后的再铸层三者钝化膜的电阻 R_t 大小顺序是基材＞热处理后再铸层＞激光再铸层。对于热处理后的再铸层，钝化膜的电阻 R_t 明显增大，约为再铸层钝化膜的13倍，表明DZ125合金再铸层热处理后钝化膜的致密性有所提高，其耐蚀性能增强。同时电荷转移电阻增大，表明在再铸层内转移时遇到的阻力也增大，进一步增强热处理后再铸层的耐蚀性。

3.4 腐蚀产物及腐蚀表面分析

图7是DZ125合金基材、激光再铸层及经热处理再铸层的腐蚀产物的平行光检测的XRD谱。对

表1 DZ125合金基材、激光再铸层及热处理后再铸层的动态极化曲线拟合结果

Table 1 Fitting results of the potentiodynamic polarization curves for DZ125 alloy, DZ125 laser recast layer and recast layer after heat treatment

Matericals status	E_{corr} / mV	I_{corr} / μA·cm^{-2}
Recast layer	---	＞10000
Heat-treatment	784.9	1532
DZ125 alloy	721.2	461.1

谱图进行分析可知三者的主要腐蚀产物基本相同，主要为NiO、TaO、$TaTiC_2$ 等。其中，XRD谱中的γ-Ni是再铸层及热处理后再铸层的腐蚀产物中未被腐蚀

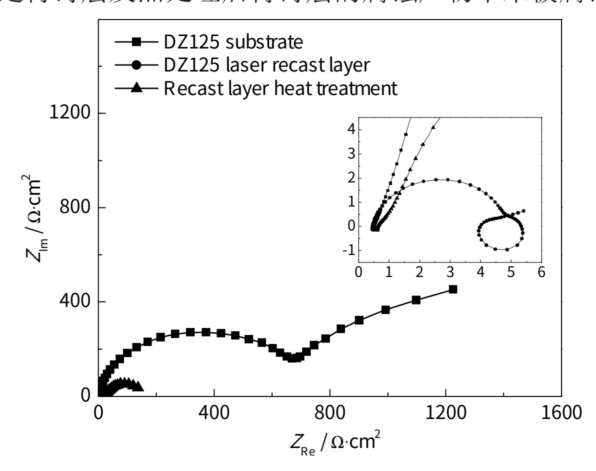
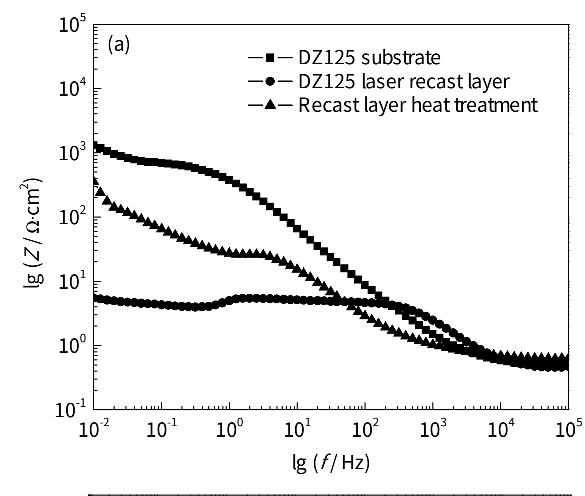


图4 DZ125合金基材、激光再铸层及热处理后再铸层的Nyquist图

Fig.4 Nyquist diagrams of DZ125 alloy, DZ125 laser recast layer and recast layer after heat treatment



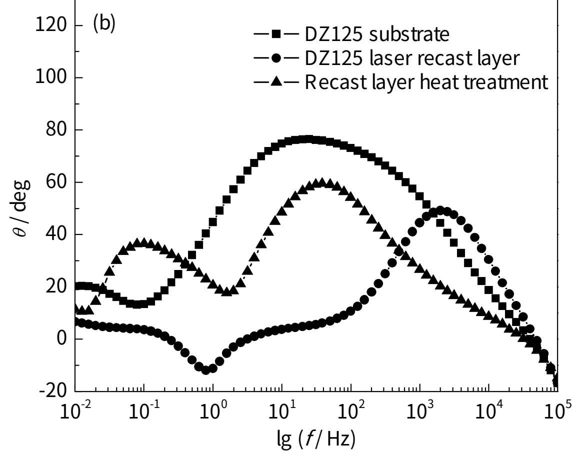
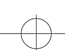


图5 DZ125合金基材、激光再铸层及热处理后再铸层的Bode图

Fig.5 Impedance plots (a) and phase diagrams (b) of DZ125 alloy, DZ125 laser recast layer and recast layer after heat treatment



完全的主要成分。

图8是DZ125合金基体、激光再铸层及热处理后再铸层腐蚀后表面的SEM像。从图中可以看出，腐蚀后的再铸层的表面微观形貌(图8c和d)与时效热处理后(图8e和f)存在明显差别，再铸层的表面枝晶内部已被腐蚀相当严重，大量枝晶都已被腐蚀

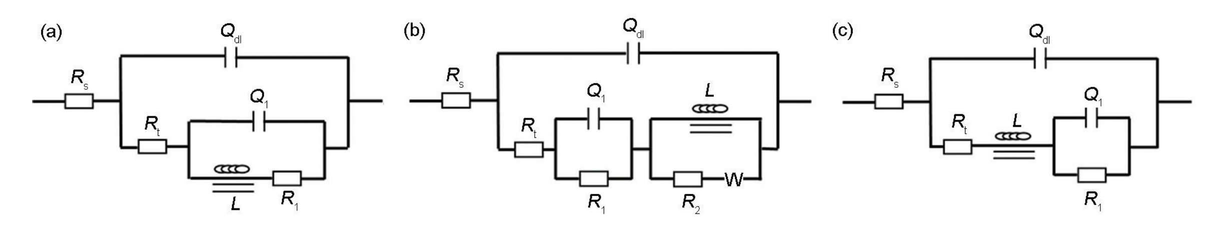


图6 DZ125基材, DZ125激光再铸层和热处理后的激光再铸层等效模拟电路图

Fig.6 Equivalent circuit of Nyquist plots for DZ125 alloy (a), recast layer (b) and recast layer after heat treatment (c)

表2 Nyquist 曲线拟合结果

Table 2 Fitting results of Nyquist plots

Matericals status	R_S Ω·cm²	Y_0 $\Omega^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$	n	R_t Ω·cm²	Y_1 $\Omega^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$	n	L $H\cdot cm^{-2}$	R_1 Ω·cm²	R_2 Ω·cm²	W Ω·cm²
DZ125 alloy	0.522	4.075×10^{-4}	0.7	698.9	0.0145	0.8	1.242	1466	---	---
Recast layer	0.471	1.061×10^{-4}	0.9	2.686	0.627	0.5	0.306	2.586	1.536	0.381
Heat-treatment	0.649	3.794×10^{-3}	0.8	35.55	0.0241	0.9	0.932	113.6	---	---

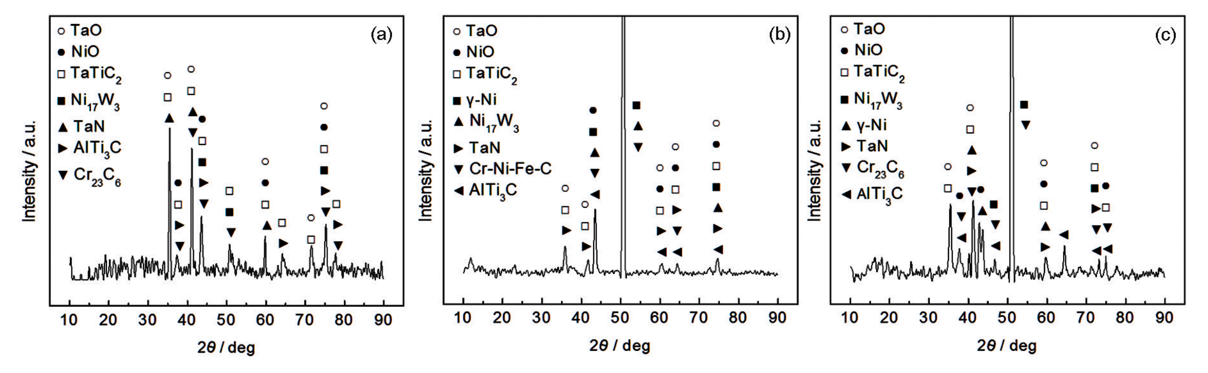


图7 DZ125基材，DZ125激光再铸层和热处理后的激光再铸层腐蚀产物的XRD分析

Fig.7 XRD spectra of corrosion products for DZ125 alloy (a), recast layer (b) and recast layer after heat treatment (c)

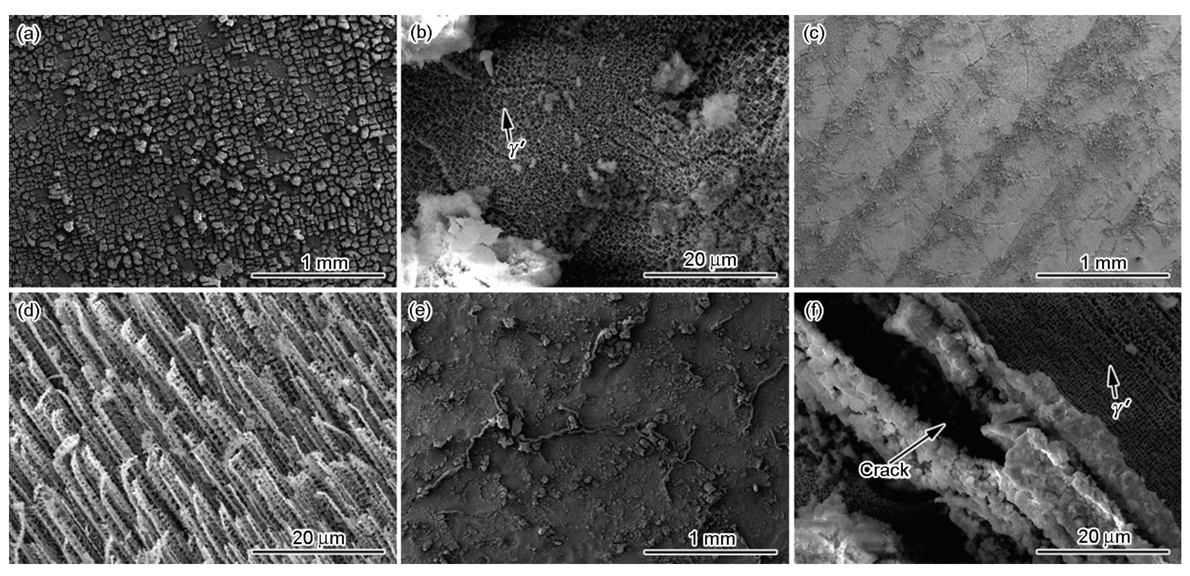
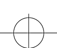


图8 DZ125合金基材、激光再铸层及热处理后再铸层的表面腐蚀形貌

Fig.8 Microstrctures of surface corrosion for DZ125 alloy (a, b), DZ125 laser recast layer (c, d) and recast layer after heat treatment (e, f)



断裂，并且表面呈疏松结构，枝晶间缝隙变大，易造成化学研磨溶液进一步渗入继续反应，加速再铸层腐蚀的进行，从而导致再铸层耐蚀性能下降。而热处理后再铸层已经析出非常致密的强化相γ'相，这种致密结构会阻碍腐蚀进一步进行，使得热处理后的再铸层耐蚀性增强。比较热处理后再铸层和合金基材的腐蚀表面形貌，从两者腐蚀表面局部放大图8b和8f中可以看出，二者腐蚀表面均有致密的强化相γ'析出，进一步表明致密强化相γ'是增强再铸层的耐蚀性主要结构原因。

4 结论

(1) DZ125合金激光再铸层主要为枝晶组织，γ'相析出较少，(γ+γ') 共晶等第二相消失，热处理后γ'相析出明显增多，且更为致密均匀。

(2) 在$CuSO_4$、HNO_3、HCl、$FeCl_3$和蒸馏水配制的化学研磨溶液中，再铸层腐蚀电流密度较大，较不耐腐蚀。且枝晶间腐蚀严重，结构疏松，易造成溶液渗入再铸层继续反应，加速化学研磨的进行；而再铸层经热处理后，钝化保护能力明显增强，耐腐蚀性能大大提高，这是由于致密的γ'相增强了再铸层的耐蚀性能。

(3) 从化学研磨工程应用角度分析，用化学研磨方法去除DZ125合金激光再铸层时，应先进行化学研磨处理，然后再进行叶片热处理。

参考文献

[1] 胡建恺, 徐进, 沈黎明. 发动机叶片激光打孔的声显微检测 [J]. 应用声学, 1999, 18(6): 15

[2] 张晓兵, 李其连, 王建. 激光加工小孔工艺及其孔壁对DZ22高温合金疲劳性能的影响 [J]. 航空工艺技术, 1995, 2: 20

[3] 刘军. 航空发动机气膜孔冷却孔打孔工艺 [J]. 航空发动机, 1995, 2: 31

[4] 郭文渊, 王茂才, 张晓兵. 镍基超合金激光打孔再铸层及其控制进展 [J]. 激光杂志, 2003, 24(4): 1

[5] Corcoran A, Sexton L, Seaman B, et al. The laser drilling of multi-layer aerospace material systems [J]. J. Mater. Proc. Technol., 2002, 123(1): 100

[6] Voisey K T, Kudesia S S, Rodden W S O, et al. Melt ejection during laser drilling of metals [J]. Mater. Sci. Eng., 2003, 356(1): 414

[7] 李向东, 王伟. 提高激光打孔加工质量的途径 [J]. 航空工程与维修, 2000, 4: 44

[8] 方建成, 王续跃, 邓琦林. 提高脉冲激光打孔质量的措施 [J]. 制造技术与机床, 1997, 11: 22

[9] Sezer H K, Li L, Schmidt M, et al. Effect of beam angle on HAZ, recast and oxide layer characteristics in laser drilling of TBC nickel superalloys [J]. Int. J. Mach. Tools Manuf., 2006, 46: 1972

[10] Murray A J, Tyrer J R, et al. Nd: YAG laser drilling of 8.3mm thick partially stabilized tetragonal zirconia-control of recast layer micro-cracking using localized heating techniques [J]. J. Laser Appl., 1999, 11(4): 179

[11] 李志友, 于维成, 王理. 激光表面再铸层结构对DZ22定向凝固合金疲劳性能的影响 [J]. 材料工程, 1994, (8): 31

[12] Pajak P T, Desilva A K M, Harrison D K, et al. Precision and efficiency of laser assisted jet electrochemical machining [J]. Prec. Eng., 2006, 30: 288

[13] Li L, Achara C. Chemical assisted laser machining for the minimization of recast and heat affected zone [J]. CIRP Annals-Manuf. Technol., 2004, 53(1): 175

[14] 张华, 徐家文, 王吉明. 镍基高温合金喷射液束电解-激光复合加工试验研究 [J]. 材料工程, 2009, (4): 75

[15] Gehron M J, Hodgens H M. Recast removal method [P]. U.S.Pat., 2009308761-A1, 2009

[16] 陈长军, 郭文渊, 王茂才等. 镍基超合金再铸层化学研磨去除的实验研究 [J]. 燃气涡轮试验与研究, 2004, 17(3): 44

[17] 王茂才, 谢玉江, 王东生. 镍基高温合金叶片无再铸层气膜孔快速制造方法 [P]. 中国专利, ZL200910012654.5, 2009

[18] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008

[19] Liu L, Li Y, Wang F H. Influence of nanocrystallization on passive behavior of Ni-based superalloy in acidic solutions [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52: 2392

[20] Liu L, Li Y, Wang F H. Influence of micro-structure on corrosion behaviorof a Ni-based superalloy in 3.5% NaCl [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52: 7193

